

English Abstract for JP49004797

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1974-23813V [13]

Title :Heat-resistant polymers for electric insulation coating - contg
hydantoin rings, prepd by ester exchange catalysis of amino acid esters**Derwent Classes :**

A26 A82 A85 G02 X12

Patent Assignee :

(HITD) HITACHI CABLE LTD

(HITD) HITACHI ELECTRIC WIRE CO LTD

Nbr of Patents :

2

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

JP49004797 A 19740116 DW1974-13 *

BEST AVAILABLE COPY

JP79014636 B 19790608 DW1979-27

Priority Details :

1972JP-0043088 19720427

IPC s :

C08G-073/06 C09D-005/25 H01B-003/30

Abstract :

JP49004797 A

R1(NHCH2COOR2)n2 (I) were R1-aromatic aliphatic, or alicyclic residues, R2=aliphatic residues, and n >2) are reacted with R3(NHCOOR4)n (II) where (II) R3 = aromatic aliphatic, or alicyclic residues, R4=aliphatic residues, and n >2) in the presence of ester-exchange catalysts to give polymers contg. hydantoin rings, which are stable w.r.t. Freon. In an example, a 1:1 I(R1=(C6H4)CH2 (C6H4), R2=Et, and n=2)-II(R3=(C6H4(CH2(C6H4), R4=Et, and n=2) was stirred for 5 hr. at 190 degrees with 0.1 wt. % PbO and 50 wt. % m-cresol in N, dild. to 40% conc. with m-cresol, stirred further 2 hr. at 200 degrees, dild. to 25% concn. with m-cresol, and a polymer (eta -0.8(0.5 g/100 ml. m-cresol, 30 degrees)) soln. obtd. coated on a Cu wire (1 mm dia.) and baked at 400 degrees to give an enamelled wire (0.041 mm skin thickness) with 407 degrees short circuit temp. at 2 kg load.

Manual Codes :

CPI: A05-J02 A09-A01A A12-E01 G02-A05

Update Basic :

1974-13

Update Equivalents :

1979-27



(2,000円)

特許願

正

47. 4. 27

昭和 年 月 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 **耐熱性重合体の製造方法**

2. 発明者

住 所 (国所) **茨城県日立市山内町5丁目1番地**
氏 名 **日立電線株式会社 研究所内**

高田 伸一 (他2名)

3. 特許出願人

住 所 **東京都千代田区丸の内2丁目1番2号**
名 称 (512) **日立電線株式会社**

代表者 **佐藤 孝義**

4. 代理人 **〒100 勝正之**

店 所 **東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 日立電線株式会社内**
氏 名 (7152) **弁護士 平田 忠雄**
電話東京 (216) 1611 (大代表)

5. 添付書類の目録

- (1) 委任状 1 通
- (2) 明細書 1 通
- (3) 出願書 1 通
- (4) 出願書請求書 1 通
- (5) 願書副本 1 通

方式
審査
47 043084

① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 49 - 4797

③公開日 昭49.(1974) 1. 16

②特願昭 47-43088

②出願日 昭47.(1972) 4. 27

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

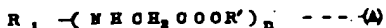
7133 45	260E131
6843 48	60 B111
6843 48	62 C31

明 細 書

発明の名称 耐熱性重合体の製造方法

特許請求の範囲

下記一般式にて示される化合物(A)及び(B)を加熱反応させるのに際し、これをエステル交換反応触媒の存在下にて行い、これによりR¹O(H)とR²OHとを離脱させ乍ら反応を進行させることを特徴とする耐熱性重合体の製造方法。

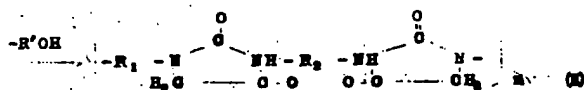
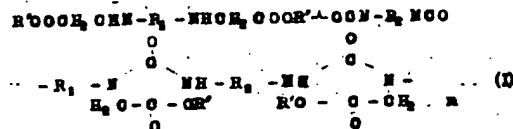


(式中 R₁ 及び R₂ は芳香族、脂肪族又は脂環族残基であり、R' 及び R'' は脂肪族残基、n は少なくとも2である。)

発明の詳細な説明

本発明はエナメル絶縁電線の絶付皮膜や絶縁テープ類などとして用いられる耐熱性重合体の製造方法に係わるものであり、更に詳しくは高温下で使用されるエナメル線の絶縁皮膜或は絶縁テープなどの構成材料として広く普及し使用されているポリイミドに比べて耐摩耗性及び耐アルカリ性に

優れ、更にエーテルレゾール等の安価な溶剤の使用が可能となることで経済的有効性を有し、そして塗料化した場合の安定性及びポリイミドに近い優れた耐熱性を有すること等によつて特徴づけられている新しい耐熱性重合体、即ちポリヒダントイン類の有利な製造方法に係わるものである。この重合体の有利な製造方法として下記の如き反応に基づく製造方法が知られている。



ビスイミノ酢酸誘導体とジイソシアネート化合物とを反応させるもので、この反応はジイソシアネート化合物の-NCO基がビスイミノ酢酸誘導体の-NH基へ付加することにより先づ(1)式にて表わされる中間重合体を生成し、次いで(2)式反応によりヒダントイン環を含む(2)式の如きポリマーを生

成する。

反応はたとえば α -クロレゾール、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドの如き溶媒中にて進行せられるものであるが、この場合ジイソシアネート化合物は安定性を確保する意味からそのイソシアネート基を適当なヒドロキシ化合物によつてマスクすることが行なわれている。

即ち、 $R^1OOCNH-R_2-NHCOOR^3$ の形がそれであり、この場合 R^1 としてはフェニル基、トリル基等の芳香族残基或はメチル基、エチル基等の脂肪族残基がこれに相当することになる。

ところで、このマスク剤は不要時にイソシアネート基を安定な状態にマスクし、必要時即ちイミノ酢酸誘導体との反応時にはその反応温度において R^1OH の形に効率よく解離して $-NCO$ 基を露出させることが必要であり、この意味でフェノール、トルエン等は理想的な化合物としてその性質が確認され、又イミノ酢酸誘導体とジイソシアネートとの反応に害を与えない有効なマスク剤として使用されているが、一方 R^1 が脂肪族残基の場合

又、これはマスク剤の選別に關係なく、更には製造方法に拘わりなく生ずる問題であるが、ポリヒダントインの大きな欠陥としてフレオンに対する抵抗力不足が挙げられる。

この点はポリヒダントインをたとえば冷凍機用エナメル絶縁電線として適用するような場合に致命的な欠陥となるものであり、その改善はポリヒダントインの優れた特性活用の面からも強く望まれているところである。

本発明はビスイミノ酢酸誘導体の $-NH$ 基に対して $-NCO$ 基を付加反応させることによつてポリマー生成反応を進行させるというこれ迄の反応形態を根本から改め、これを全く異質の技術思想に基づく反応形態に変えることによりこれ迄問題のあつた脂肪族残基結合の場合に効率良く反応を進行させることができ、而も生成ポリマーをしてフレオンに対する優れた抵抗力を具備せしめることのできる新規で有利なポリヒダントイン製造技術の提供を目的として為されたもので、下記一般式にて示される化合物(A)及び(B)を加熱反応させるのに際

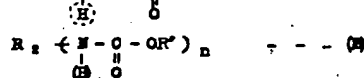
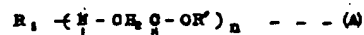
特開 昭49-4797 (2)
には予想に反し極端に反応効率が悪く、到底実用に供し得ないことが実験により確認された。

これはイソシアネート基に対するアルコールのマスク結合力が極めて強固であることに起因しているもので、ビスイミノ酢酸誘導体との反応温度におけるアルコールの解離性が極端に劣ることから、イソシアネート基のビスイミノ酢酸誘導体に対する付加反応を事実上不可能にし、このため通常の反応温度では上記(1)式によるポリマーの生成を殆んど望めなくしているものである。

たとえば300℃或はそれ以上の高い温度に加熱しての反応も考えられるが、そのような高温下での反応は出発原料に変質や分解を招く可能性があり、避ける必要がある。

脂肪族残基によるマスク剤に斯かる問題点が潜在于いること、これは単に安定化ジイソシアネート化合物本来の機能喪失という面での不利益ばかりではなく、既に確立されている舊のこの種ポリヒダントイン製造技術の信頼性のためにも極めて大きな欠陥であると云わざるを得ない。

し、これをエステル交換反応触媒の存在下にて行い、これにより R^1OOC と R^3OOC とを離脱させて反応を進行させることを特徴とする耐熱性重合体の製造方法に係わるものである。



この場合 R_1 及び R_2 は芳香族、脂肪族又は脂環族残基であり、又 R^1 及び R^2 は脂肪族残基を示し、そして n は少なくとも2の整数である。

n は多くの場合2であり、多くて4程度である。化合物(A)はたとえばジアミンとクロル酢酸アルキルとの反応により得られるもので、具体的には α -フェニレンビスイミノ酢酸メチルエステル、 α -フェニレンビスイミノ酢酸プロピルエステル、 p -フェニレンビスイミノ酢酸エチルエステル、ヘキサメチレンビスイミノ酢酸エチルエステル、4,4'-ジフェニルメタンビスイミノ酢酸エチルエステル、4,4'-ジフェニルスルホンビスイミノ酢酸エチルエステル、4,4'-ビスノフェノン

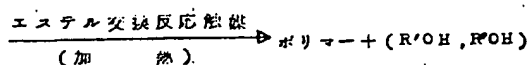
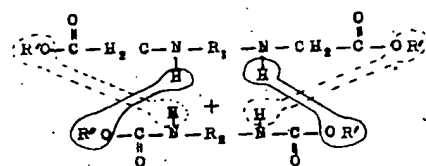
ビスイミノ酢酸プロピルエステル、4, 4'-ジフエニルメタンビスイミノ酢酸オクチルエステル等が使用される。

化合物(9)はジイソシアネート化合物からよりもジアミンとクロル炭酸アルキルとから得る方が有利であり、具体的には4, 4'-ビス(N-カルボメトキシアミノ)ジフエニルメタン、4, 4'-ビス(N-カルボエトキシアミノ)ジフエニルメタン、4, 4'-ビス(N-カルボブトキシアミノ)ジフエニルメタン、4, 4'-ビス(N-カルボエトキシアミノ)ジフエニルエーテル、4, 4'-ビス(N-カルボメトキシアミノ)ジフエニルスルホン、4, 4'-ビス(N-カルボエトキシアミノ)ジフエニルスルホン、4, 4'-ビス(N-カルボオクトキシアミノ)ジフエニルサルファイド、N, N'-ジカルボエトキシ- α - ω -フェニレンジアミン、N, N'-ジカルボエトキシエチレンジアミン、N, N'-カルボエトキシ- α - ω -キシリレンジアミン等が使用される。

エステル交換反応触媒としてはたとえば酸化銅、

特開 昭49-4797 (3)
酸化マグネシウム、三酸化アンチモン等の金属酸化物或はテトラブチルチタネートなどが使用され、これが分子中所定箇所での反応アルコールを進行させる重要な存在となる。

反応は α -クレゾール、N, N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒中で進められるのが普通であり、反応のメカニズムは次のようなものとなる。



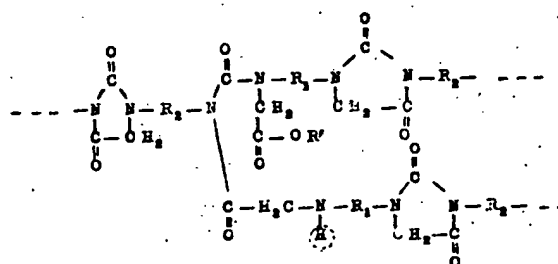
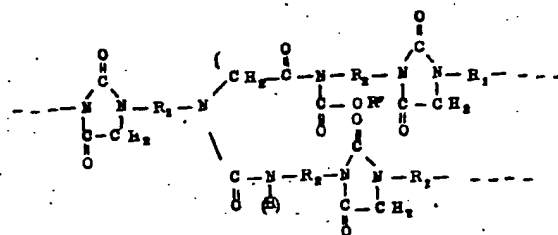
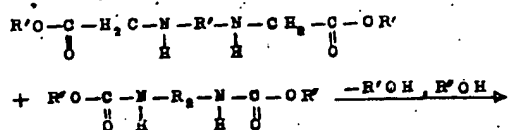
加熱温度は実用的反応知れと安定した反応系確保の意味から150~230℃の範囲内が好ましい。R'OHとR''OHの解離反応は極めて効果よく進行しそれと併行してポリマーが生成して行く。ポリマーの生成は反応系の粘度上昇によつて知ることができ、その生成割合はたとえば還元比粘度

をひとつの目安として成る程度定量的に確認することができる。

前にも述べたように本発明により得られるヒダントイン含有ポリマーの大きな特長として耐フロン性の向上がある。

その向上度合については後述実施例において具体的に実証されるが、この耐フロン性の向上理由については次のような考え方が大きな可能性のもとに成り立つ。

即ち、R'OHとR''OHの脱離に伴ない両化合物には各々1つのラジカルが生ずるが、下図のようにこれらのラジカルが両化合物間で互いに架橋構造を形成して行くことが考えられ、この反応はR'OHとR''OHの脱離が併行して起こるほど効果的に進行するとになる。



(更にR'OH及びR''OHが脱離して架橋化。)

このようなことはビスイミノ酢酸誘導体の-NH基に対してジイソシアネート化合物の-NCO基が付加結合する形式の従来の反応形態では到底考えられないことである。

又、本発明の場合には脱アルコールとそれに伴うエステル交換反応を基盤としていることから反

応は加熱温度によつて大きく支配されることになり、従つて温度操作による分子量の調整が容易である点にもひとつの特徴を有している。

化合物(4)及び(5)の反応比は通常等モル比にて行われ、その場合に分子量が最も大となる。

ビスイミノ酢酸誘導体に対するイソシアネート基の付加反応を基本構想とする従来の方法では前記(1)式にて示される中間重合体を經由してポリヒダントインへと変換されるが、このことはたとえば α -クレゾール中で出発原料を指定温度下にて反応せしめ、次いで指定されたポリヒダントインへの変換温度に加熱する前の生成重合体に対する元素分析を行うときの分子構造の確認を以つて明確に知ることができる。

本発明におけるひとつの発見としてこの中間重合体の段階に相当する生成重合体が元素分析により殆んどその存在を示さないか或は示したとしても極く僅かしか示さないこと、これは注目すべき点である。

このことは反応形態の相違に起因しているものと

断される。

次に本発明製造方法の実施例について説明する。

実施例 1

4, イーシアミノジフェニルメタンとクロル酢酸エチルとをそれぞれモルの割合にして水反応系中、80℃の温度下にて反応させることにより4, イーシアフェニルメタンビスイミノ酢酸エチルエステルを得る。

一方4, イーシアミノジフェニルメタンとクロル酢酸エチルとを同じようにそれぞれモルの割合にて80℃の水中で反応させることにより4, イービス(4-カルボエトキシアミノ)ジフェニルメタンを得る。

次にこの4, イーシアミノジフェニルメタンビスイミノ酢酸エチルエステル及び4, イービス(4-カルボエトキシアミノ)ジフェニルメタンの50対50モル%混合後、一酸化鉛0.1重量%及び α -クレゾール50重量%を溶媒気流中攪拌下で190℃にて加熱反応させた。

反応開始後5時間を経過すると、内容物の粘度

特開 昭49-4797 (4)

思われ、ビスイミノ酢酸誘導体に対するイソシアネート基の付加反応をしてポリマー生成への反応開始とする従来の構想では考えられないことである。

又、赤外分光分析によつても-NH基の存在が極めて減少であること、これは殆んど乃至は大部分がヒダントイン型へ直行していることを示すものと推測され、この点で本発明の方法は従来の方法とは大きく異なっている。

結果として中間重合体に相当すべき段階で既に本発明の場合には高分子量の重合体を生成することになり、この点で極めて特徴的である。

ビスイミノ酢酸誘導体の-NH基へイソシアネート化合物の-NCO基を付加させる従来の方法にかいて-NCO基を脂肪族残基によりマスキングした場合に反応が進行しないこと、そしてこれに反して本発明の場合には効率的に反応が進行することについては、この点が従来方法との対比において本発明の極めて大きな長点であるが、このことは後述実施例におけるデータによつて具体的に実

上昇が認められ、この段階で更に α -クレゾールを加え40%濃度の溶液とした後温度を200℃に上昇させ、引き続き2時間の加熱攪拌を続行した。

最後に α -クレゾールを更に反応系中へ投入してから反応を終了させ、25%濃度の塗料を得た。

次にこのようにして得られた塗料を1.00mm径の断面丸型の銅導体上に塗布した後、これを400℃の焼付炉中で加熱焼付け、更にこの塗付焼付け操作を数回繰り返すことにより所定被膜厚の絶縁電線を製造した。

尚、上記塗料中樹脂分の還元粘度は α -クレゾール中測定の場合(0.5g/100ml, 30℃)に0.80であり、これは充分且つ優れた値である。

又、上記塗料をガラス板上に塗布してこれを220℃で20分間加熱したところ、透明で強靱なフィルムが得られた。

実施例 2

4, イージアミノジフェニルメタンとクロル酢酸メチルとから及び4, イージアミノジフェニルメタンとクロル炭酸エチルとから夫々実施例1と同様な方法で4, イージフェニルメタンビスイミノ酢酸メチルエステル及び4, イービス(γ-カルボエトキシアミノ)ジフェニルメタンを合成し、次にこれら両化合物の50対50モル%比混合物、ナトラブチルチタネート0.5重量%及びm-クレゾール50重量%から成る混合液を窒素気流中で攪拌し乍ら180℃の温度にて5時間反応させる。

次に更に40%濃度となるようにm-クレゾールを追加した後190℃で2時間反応を続行させ、最後にm-クレゾールを追加して25%濃度の塗料を調整した。

塗料中樹脂分のm-クレゾール中測定(0.5g/100ml, 30℃)による還元比粘度は0.85であり、又、この塗料から実施例1と同様にして所定の絶縁電極を得、強靱なフィルムを得た。

実施例3

酸エチルとを後者を3倍モルの割合にして水反応系中80℃の温度下にて反応させることにより1, 2, 4-トリカルボエトキシアミノベンゼンを合成し、次にこの1, 2, 4-トリカルボエトキシアミノベンゼン20モル%、実施例1と同様にして得られた4, イージフェニルメタンビスイミノ酢酸エチルエステル50モル%及び4, イービス(γ-カルボエトキシアミノ)ジフェニルメタン20モル%、ナトラブチルチタネート0.3重量%及びm-クレゾール50重量%から成る混合液を実施例1と同条件にて反応させることにより20%濃度の塗料を調整した。

塗料中樹脂分の還元比粘度は0.65であり、又この塗料から実施例1と同様にして所定の絶縁電極を得た。フィルム形成能力も充分であつた。

参考例

4, イージフェニルメタンビスイミノ酢酸メチルエステル50モル%、4, イービス(γ-カルボエトキシアミノ)ジフェニルメタン50

4, イージアミノジフェニルエーテルとクロル酢酸エチルとから及びp-フェニレンジアミンとクロル炭酸エチルとから夫々実施例1と同様な方法により4, イージフェニルエーテルビスイミノ酢酸エチルエステル及びM, M'-ジカルボエトキシ-p-フェニレンジアミンを合成し、次にこれら両化合物の50対50モル%混合物、三酸化アンチモン0.3重量%及びm-クレゾール50重量%から成る混合液を窒素気流中で攪拌し乍ら190℃の温度にて8時間反応させる。

次に40%濃度となるようにm-クレゾールを追加した後200℃で2時間反応を続行させ、最後にm-クレゾールを更に追加して25%濃度の塗料を調整した。

塗料中樹脂分のm-クレゾール中測定還元比粘度は0.78であり、又、この塗料から実施例1と同様にして所定の絶縁電極とフィルムを得た。

実施例4

1, 2, 4-トリアミノベンゼンとクロル炭

酸メチル及びm-クレゾール50重量%から成る混合液を窒素気流下190℃の温度にて30時間攪拌し、次に40%濃度となるようにm-クレゾールを追加した後温度を200℃に上昇させて引続き10時間加熱攪拌したが、重合体の生成を証明する粘度上昇はなかつた。

以上により得られた溶液をともかくも実施例1と同様にして導体上に塗布焼付たところ、皮膜の形成は全く不可能であると共に導体上には粉末状物が付着しているに過ぎず、又ガラス板上に塗布後220℃にて20分間加熱してみてもやはり粉末状物が残存しているのみでフィルム形成は認められなかつた。

比較例

4, イージフェニルメタンビスイミノ酢酸メチルエステル50モル%、4, イージイソシアネートジフェニルメタン50モル%及びm-クレゾール50重量%から成る混合液を窒素気流中で攪拌し乍ら190℃の温度にて8時間反応させる。

次に40%濃度となるようにマークレゾールを追加した後200℃で3時間反応を行わせ、最後にマークレゾールを更に追加して25%濃度の塗料を調製した。

塗料中樹脂分のマークレゾール中測定(0.5g/100mg, 30℃)による還元比粘度は0.35であり、又、この塗料から実施例1と同様に所定の絶縁状態を得た。

実施例1と同様な対ガラス板上フィルム形成も可能であり、強靱なフィルムが得られた。

次に以上説明した各例により得られた絶縁電線の特性を表に示す。

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	参考例	比較例	
絶縁皮膜厚(μm)	0.041	0.040	0.041	0.041	—	0.040	
可撓性(自己径巻付)	異常なし	同左	同左	同左	—	同左	
絶縁破壊電圧	常 用	13.0	12.7	12.5	12.7	—	12.0
(対物り法)(KV)	200℃ 24hr劣化後	12.2	12.0	13.2	13.0	—	11.5
耐摩耗性(回)	往復式 荷重500g	124	138	142	157	—	88
熱衝撃特性	180℃-1hr	自己径巻	同左	同左	同左	—	同左
	220℃-1hr	自己径巻	同左	同左	同左	—	同左
耐薬品性	H ₂ SO ₄ (比重1.2)	5H	5H	5H	5H	—	5H
(室温, 24hr)	NaOH (10%)	5H	5H	5H	5H	—	5H
耐熱軟化性	250℃-6hr 荷重2kg	良	良	良	良	—	良
短絡温度(℃)	(荷重2kg)	407	428	430	435	—	420
耐フロン性	皮膜使用	4H	4H	4H	4H	—	B
	外 観	良	良	良	良	—	粘着化

(備考)

- (1) 可撓性、絶縁破壊電圧、耐摩耗性、熱衝撃特性、耐薬品性及び耐熱軟化性はJIS-C-2210に準じて測定。

(2) 短絡温度は昇温速度4℃/分の条件下、JIS-C-2210の耐軟化性試験に準じて測定。

(3) 耐フロン性は冷凍機用オイルとフロン-22との1対1(重量比)混合液中に125℃の温度下1週間浸漬した後測定。

以上のように本発明はビスイミノ酢酸誘導体の—NH基に対して—NCO基を付加反応させるといふこれ迄の反応形態を根本から改め、これを全く異質の技術思想に基づく反応形態とすることによりポリマー生成反応を極めて効率良く進行させることができ、而も生成ポリマーをして優れた耐フロン性を備えさせることのできる新規且つ有利なビダントイン含有ポリマーの製造方法を提供するものであり、その工業的価値は極めて大なるものがある。

代理人 弁護士 平 田 忠 雄

6. 前記以外の発明者

住 所 東京都目黒区目黒5丁目1番地
日立建設株式会社 研究所内
氏 名 鈴木 雅 博
住 所 同上
氏 名 辻 江 昭 夫

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.